

# TITANIUM OXIDE SOL AND ITS PREPARATION

Patent number: JP2000053421  
Publication date: 2000-02-22  
Inventor: ISHIBAI YOICHI; FUKUI YASURO  
Applicant: ISHIHARA SANGYO KAISHA  
Classification:  
- international: C01G23/047; B01F17/00; B01J13/00  
- european:  
Application number: JP19980236321 19980807  
Priority number(s): JP19980236321 19980807

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2000053421

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method to prepare a titanium oxide sol having superior dispersibility in a neutral pH range, also having good dispersion stability over a long period of time and maintaining its dispersion stability even under irradiation with light. SOLUTION: A titanium oxide sol is mixed with alkyl silicate as a dispersion stabilizer and the weight ratio ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ) of the amt. expressed in terms of  $\text{SiO}_2$  of silicon in the alkyl silicate to the amt. expressed in terms of  $\text{TiO}_2$  of titanium in the titanium oxide ranges from 0.7 to 10. After the titanium oxide is mixed with the alkyl silicate, the resultant mixture is neutralized to prepare the objective titanium oxide sol.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Are a stable titanium oxide sol by pH of a neutral region, and it comes to blend alkyl silicate as a distributed stabilizing agent, and is the silicon in this alkyl silicate  $\text{SiO}_2$ . It is titanium in the converted amount and titanium oxide  $\text{TiO}_2$ . Titanium oxide sol characterized by weight ratios ( $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ ) with the converted amount being 0.7–10.

[Claim 2] The titanium oxide sol according to claim 1 characterized by the spectral transmittance measured on condition that the following being 80 – 100%. Measuring condition: It is [Claim 3] the wavelength of 550nm of 0.5 % of the weight of titanium oxide concentration, 1cm of optical path lengths of a quartz cell, contrast sample water, and light. The titanium oxide sol according to claim 1 characterized by the particle diameter of titanium oxide being 1–100nm.

[Claim 4] Alkyl silicate is  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}$ . Titanium oxide sol according to claim 1 characterized by being  $(\text{OR})_{2n+2}$  (as for however, n, a carbon number 1–6R alkyl group of 1–4).

[Claim 5] The titanium oxide sol according to claim 1 characterized by the medium of a sol consisting of water and a hydrophilic organic solvent.

[Claim 6] The titanium oxide sol according to claim 5 characterized by a hydrophilic organic solvent being alcohol.

[Claim 7] The manufacture approach of the titanium oxide sol which is the manufacture approach of the titanium oxide sol which came to blend alkyl silicate as a distributed stabilizing agent, and was stabilized by pH of a neutral region, and is characterized by carbonating after mixing alkyl silicate and a titanium oxide sol.

[Claim 8] The manufacture approach of the titanium oxide sol according to claim 7 characterized by mixing the titanium oxide sol stabilized by pH of an acid range, and alkyl silicate.

[Claim 9] The manufacture approach of the titanium oxide sol according to claim 7 characterized by mixing the titanium oxide sol and alkyl silicate with which each was diluted with the hydrophilic organic solvent.

[Claim 10] The manufacture approach of the titanium oxide sol according to claim 9 characterized by a hydrophilic organic solvent being alcohol.

[Claim 11] The manufacture approach of the titanium oxide sol according to claim 9 characterized by mixing after diluting the titanium oxide hydrosol with a hydrophilic organic solvent 1.2 to 5 times and diluting alkyl silicate with a hydrophilic organic solvent 1.5 to 5 times.

[Claim 12] The manufacture approach of the titanium oxide sol according to claim 7 characterized by carbonating by at least one approach chosen from the approach by the ion exchange, the approach of adding a neutralizer, and the approach by dialysis.

[Claim 13] The manufacture approach of the titanium oxide sol according to claim 12 characterized by carbonating by adding a neutralizer after carrying out the ion exchange.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a stable titanium oxide sol and its manufacture approach by pH of the neutral region used for a photocatalyst, a catalyst, catalyst support, an adsorbent, an ultraviolet ray absorbent, a pigment, a bulking agent, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it has a big refractive index to the light, titanium oxide is used as white pigments or an ultraviolet ray absorbent since it has ultraviolet absorption ability. Moreover, titanium oxide is used also as various adsorbents, a catalyst, and catalyst support from having the outstanding adsorption capacity and catalyst ability, and a large specific surface area. Removing deleterious material in recent years using the photocatalyst function which titanium oxide has attracts attention. If the light which has the energy more than the band gap in titanium oxide is irradiated, an electron hole and an electron will be generated on a titanium oxide particle front face. Since the electron hole produced especially on the titanium oxide particle front face has very powerful oxidizing power, it can remove deleterious material, such as harmful matter, a malodorous substance, stimulative matter, an environmental pollutant, mold, algae, and bacteria.

[0003] Although the titanium oxide used for the aforementioned application is used also in the state of the condition of fine particles, and a Plastic solid, recent years come, and the case where it uses in the state of the sol which distributed titanium oxide has increased. As such a titanium oxide sol, there is a stable thing with pH of a stable thing and a neutral region by pH of a stable thing and an alkaline region by pH of an acid range.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When a stable thing was used by pH of an acid range or an alkaline region among the above-mentioned titanium oxide sols, pH of the system of reaction which performs a photocatalysis, an adsorption reaction, etc. needed to be similarly held in the acid range or the alkaline region, and there was a problem that a use scene was limited. On the other hand, it is desirable in order for there to be no problem of pH of the system of reaction which performs a photocatalysis, an adsorption reaction, etc. in a stable titanium oxide sol by pH of a neutral region and for there to be also no problem of corrosion, but by pH of a neutral region, titanium oxide has blended the polycarboxylic acid organic system dispersant etc. so much conventionally, in order to obtain a stable titanium oxide sol by pH of a neutral region and to maintain the distributed stability of titanium oxide, since it is easy to condense. However, it is decomposed by the photocatalyst function of titanium oxide, the function as a dispersant falls, and this polycarboxylic acid organic system dispersant has the problem that the distributed stability of a titanium oxide sol gets worse. Furthermore, if a hydrophilic organic solvent is blended with a stable titanium oxide sol by pH of a neutral region, it much more becomes easy to condense titanium oxide, and dispersibility may worsen.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned problem, this invention persons had the dispersibility which was excellent in pH of a neutral region, and moreover, they inquired wholeheartedly so that they may get the titanium oxide sol which whose distributed stability was good and was moreover excellent in the photocatalyst function over a long period of time. Consequently, by using alkyl silicate as a distributed stabilizing agent, when the amount combination of specification was carried out, a header and this invention were completed for a desired titanium oxide sol being obtained. That is, this invention has the outstanding distributed stability and is by pH of the neutral region excellent in the photocatalyst function etc. to offer a stable titanium oxide sol and its manufacture approach.

[0006]

[Embodiment of the Invention] This invention is a stable titanium oxide sol by pH of a neutral region, comes to blend alkyl silicate as a distributed stabilizing agent, and is the silicon in this alkyl silicate  $\text{SiO}_2$  It is titanium in the converted amount and titanium oxide  $\text{TiO}_2$  It is the titanium oxide sol characterized by weight ratios ( $\text{SiO}_2$  /  $\text{TiO}_2$ ) with the converted amount being 0.7–10. In this invention, pH of a neutral region means about five to nine range.

[0007] Distribution of the particle in the inside of a medium takes place in connection with sedimentation and Brownian motion of a particle theoretically. That is, a distributed condition continues that the Brownian motion of a particle is more superior than sedimentation. By the system which the particle is generally distributing in a medium, if the particle diameter becomes small, surface free energy tends to increase, a system tends to become unstable, and it is going to condense a particle. In a particle dispersed system 100nm or less, especially the inclination has remarkable particle diameter, it becomes unstable [ a distributed condition ], and particle condensation takes place. Thus, apparent particle diameter becomes large and, as for the condensed particle, sedimentation serves as dominance. Therefore, in order to acquire a particle dispersed system and to prevent condensation of a particle, generally a polycarboxylic acid organic system dispersant is used so much, or a hyperviscous medium is used in order to prevent sedimentation of a particle. This invention is the titanium oxide sol which blended alkyl silicate as a distributed stabilizing agent, and its hypoviscosity of Number mPas is also stable in ordinary temperature.

[0008] As titanium oxide used for this invention, what is called water titanium oxide besides the so-called titanium oxide, hydration titanium oxide, metatitanic acid, an alt.titanic acid, and hydroxylation titanium is included. The scattering power force of titanium oxide of the light is high so that he can understand from a refractive index being highly used as a pigment. However, it will decrease, if the scattering power force is set to 100nm or less with the diameter of floc, and it is known that a dispersed system will become transparence. Since the titanium oxide sol of this invention is excellent in distributed stability, its permeability in the light is high. It expresses with the spectral transmittance measured on the conditions which make titanium oxide concentration 0.5 % of the weight, set the optical path length of a quartz cell to 1cm as transmission in the light, use a contrast sample as water, and set wavelength of light to 550nm, and has 80 – 100% of high transmission preferably. Moreover, although the titanium oxide sol excellent in distributed stability was obtained in this invention no matter it might be what particle diameter, in order to have excelled in the transmission in the light, and a photocatalyst function, it is desirable to make the particle diameter of titanium oxide into the range of 1–100nm, it is more desirable to consider as the range which is 1–50nm, and it is most desirable to consider as the range which is 1–10nm. Since it will become easy for dispersibility to fall if particle diameter is smaller than the above-mentioned range, and it will become easy for the permeability and photocatalyst function in the light to fall if larger than the above-mentioned range, it is not desirable.

[0009] The alkyl silicate used as a distributed stabilizing agent by this invention is  $\text{SiR}_n\text{O}_{n+2}$  as a general formula. The compound expressed with  $(\text{OR})_{2n+2}$  (however, in Si silicon and O show oxygen and R shows an alkyl group.) as said, n is 1–6 and that [ R's ] whose carbon number is the alkyl group of 1–4 is more desirable at a point with many rates of silicon. the loadings of alkyl silicate — the silicon in alkyl silicate —  $\text{SiO}_2$  the titanium in the converted amount and titanium oxide —  $\text{TiO}_2$  a weight ratio ( $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ ) with the converted amount — 0.7–10 — it is 0.9–2 preferably. Since it will become easy for distributed stability to fall if there are few loadings of alkyl silicate than the above-mentioned range, and it will become easy for a photocatalyst function to fall if [ than the above-mentioned range ] more, it is not desirable.

[0010] Even if the titanium oxide sol of this invention blends a hydrophilic organic solvent, it is a sol excellent in distributed stability. If alcohols, such as a methanol, ethanol, 2-propanol, and ethylene glycol, ketones, and carboxylate are the things of a hydrophilic property as a hydrophilic organic solvent in this invention, it can use that there is especially no limit and alcohol is desirable at the point that the solubility of alkyl silicate is good. Although the loadings of a hydrophilic organic solvent can be suitably set up according to an application scene, it is desirable from distributed stability being maintainable to carry out 30–400 weight section extent combination of the hydrophilic organic solvent to the water 100 weight section in a titanium oxide sol.

[0011] Following this invention is the manufacture approach of the titanium oxide sol which came to blend alkyl silicate as a distributed stabilizing agent, and was stabilized by pH of a neutral region, and after it mixes alkyl silicate and a titanium oxide sol, it is the manufacture approach of the titanium oxide sol characterized by carbonating.

[0012] The titanium oxide sol obtained by the conventional method can be used for the titanium oxide sol used for this invention, a stable titanium oxide sol and its titanium oxide sol stable in an alkaline region are desirable by pH of an acid range, and when a stable titanium oxide sol is especially used by pH of an acid range, since the thing excellent in the dispersibility of the titanium oxide sol which blended alkyl silicate, and the permeability in the light is obtained, it is desirable.

[0013] In order to obtain a titanium oxide sol, amalgam-decomposition processing of the titanium oxide, such as \* water titanium oxide, can be carried out with a monobasic acid or its salt, or after adding \*\* titanium tetrachloride in low-temperature water, it can dialyze, or a titanium alkoxide can be added in \*\* hydrochloric-acid water solution, and it can obtain. In the approach of the above-mentioned \*\*, water titanium oxide can carry out heating hydrolysis of the titanium compounds, such as water-soluble inorganic titanium compounds, such as for example, sulfuric-acid titanium, sulfuric-acid titanyl, and a titanium tetrachloride, or adds alkali, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, and aqueous ammonia, in a titanium compound water solution,

neutralizes, and can be obtained. The water titanium oxide obtained by hydrolyzing usually neutralizes this thing with alkali, after it removes solid liquid separation and the sulfuric-acid root which washes, dehydrates and remains inside as much as possible, adds monobasic acids, such as a hydrochloric acid, a nitric acid, an acetic acid, a chloric acid, and the Krol acid, or the salt of those to this dehydrate, and carries out amalgam-decomposition processing. Without performing desulfurization acid radical processing by the above-mentioned neutralization as an exception method, while forming an insoluble sulfate in response to water titanium oxide with a sulfuric-acid root, a salt which forms the acid of monovalence, for example, barium chloride, can be added, and amalgam-decomposition processing can also be carried out. The titanium oxide sol generated by amalgam-decomposition processing contains a monobasic acid or its salt as a distributed stabilizing agent, and usually shows with a pH of three or less acidity. The particle diameter of a titanium oxide particle can be made more detailed by performing heating hydrolysis, lowering neutralization temperature, or making neutralization late. Thus, if alkali is gradually added to a stable titanium oxide sol by pH of the obtained acid range and pH is raised, a stable titanium oxide sol will be obtained by pH of an alkaline region. An impurity is also removable from the titanium oxide sol of the obtained alkaline region if needed.

[0014] In this invention, a titanium oxide sol and alkyl silicate are first mixed with a conventional method. In case both are mixed, the titanium oxide hydrosol may be diluted with a hydrophilic organic solvent, or alkyl silicate may also be diluted with a hydrophilic organic solvent. As a hydrophilic organic solvent, if alcohols, such as a methanol, ethanol, 2-propanol, and ethylene glycol, ketones, and carboxylate are the things of a hydrophilic property, they can be used that there is especially no limit and alcohol's are desirable at the point that the solubility of alkyl silicate is good. The scale factor of dilution by the hydrophilic organic solvent of a titanium oxide sol has 1.2 to 5 more desirable times at a weight ratio, and the scale factor of dilution according alkyl silicate to a hydrophilic organic solvent on the other hand has 1.5 to 5 more desirable times at a weight ratio. By mixing, after diluting both titanium oxide sol and alkyl silicate with a hydrophilic organic solvent, since both can be mixed without producing condensation of titanium oxide, it is desirable. It is not necessary to use the compound with not necessarily same the hydrophilic organic solvent for dilution of a titanium oxide sol and the hydrophilic organic solvent for dilution of alkyl silicate.

[0015] Subsequently, the titanium oxide sol of this invention is obtained by carbonating the obtained mixture. Although carbonation can be performed with a conventional method, it is desirable to carry out by at least one approach chosen from the approach by the ion exchange, the approach of adding a neutralizer, and the approach by dialysis. After carrying out the ion exchange especially, since adding and carbonating a neutralizer can lessen the content of an impurity, it is desirable.

[0016] In order to carry out the ion exchange, it carries out using ion exchange resin. For example, cation exchange resin or anion exchange resin is added into the above-mentioned mixture, a cation and an anion are removed into it, and ion exchange resin is divided into it after that. As ion exchange resin, there are not strong acid nature and a weak acidic distinction, and there is no distinction of strong base nature and weak base nature as anion exchange resin, and all can use a commercial urban light (ORGANO CORP. make), diamond ion (Mitsubishi Chemical make), etc.

[0017] Moreover, as a neutralizer, acids, such as monobasic acids, such as alkali, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, and aqueous ammonia, or a hydrochloric acid, a nitric acid, an acetic acid, a chloric acid, and the Krol acid, or a salt of those, a sulfuric acid, and fluoric acid, or the salt of those can be used.

[0018] Thus, according to the application, it may adjust to desired solid content concentration, or the obtained titanium oxide sol may be adjusted to desired pH.

[0019] Especially the titanium oxide sol of this invention is useful as a photocatalyst. By making the light of wavelength with the energy more than the band gap of titanium oxide irradiate, deleterious material, such as the toxic material which exists in the surroundings of it, a malodorous substance, the stimulative matter, an environmental pollutant, a bacillus, mold, algae, and bacteria, is removable. The light containing ultraviolet rays etc. is mentioned as a light to irradiate, for example, light, such as sunlight, a fluorescent lamp, the black light, a halogen lamp, a xenon flash tube, and a mercury-vapor lamp, can be used. The light which contained the 300-400nm near ultraviolet ray especially is desirable. An exposure, irradiation time, etc. of light can be suitably set up with the amount of the matter to process etc.

[0020]

Example] Although the example of this invention is shown below, this invention is not limited to these examples.

[0021] preparation TiO<sub>2</sub> of the example 1(A) acidity titanium oxide hydrosol \*\*\*\*\* — it added having poured aqueous ammonia on 1l. of titanium-tetrachloride water solutions of the concentration of 50 g/l 20% for 60 minutes, and the titanium tetrachloride was neutralized. After carrying out filtration dehydration of the water titanium oxide slurry obtained by neutralization immediately, it repulped and was made the water titanium oxide slurry, and subsequently to this slurry, after adding 80g of concentrated sulfuric acid, it heat-treated at 95-100 degrees C for 3 hours. After an appropriate time, over 10 hours, in addition, it neutralized, and the sodium-

hydroxide water solution of 5% of concentration was filtered and washed. Amalgam decomposition of concentrated nitric acid and the water is added and carried out to the obtained cake, after adjusting pH to 1, it stirs for 7 hours, and titanium oxide concentration is  $\text{TiO}_2$ . 20.1% of the weight of the acid titanium oxide hydrosol (sample a) was obtained by conversion.

[0022] (B) The acid titanium oxide sol which added ethanol 45.4g gradually, added 2-propanol 10g gradually succeedingly, and was diluted with alcohol was obtained, stirring 25g (sample a) of acid titanium oxide hydrosol obtained by creation (A) of a neutral titanium oxide sol at a room temperature. It was 3.2 times the dilution scale factor of this in the weight ratio. Subsequently, the methyl silicate which diluted methyl silicate (methyl silicate 51: general formula  $\text{Si}_n\text{O}_{n-12}(\text{OCH}_3)_{n+2}$  (however,  $n=3-5$ ), COL coat company make) with the methanol to 50%, and was diluted with the methanol was obtained. It was twice the dilution scale factor of this in the weight ratio. Acid titanium oxide sol 80.4g diluted with the obtained alcohol and methyl silicate 19.6g diluted with the methanol were mixed, and it added, stirring 396g (Amberlite IRA-910: ORGANO CORP. make) of anion exchange resins which carried out humidity to this, and carbonated according to the ion exchange. Subsequently, ion-exchange resin was filtered and pH5.7 and the neutral titanium oxide sol (sample A) of this invention of 5.7 % of the weight of solid content were obtained. This sample A is the silicon in methyl silicate  $\text{SiO}_2$  It is titanium in the converted amount and titanium oxide  $\text{TiO}_2$  The weight ratio ( $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ ) with the converted amount was 1.

[0023] Pure water and a sodium-hydroxide water solution with a concentration of 0.1 Ns were added to the neutral titanium oxide sol (sample A) obtained in the example 2 example 1, and pH7.3 and the neutral titanium oxide sol (sample B) of this invention of 5 % of the weight of solid content were obtained.

[0024] The preparation titanium ore and sulfuric acid of the example 3(A) acidity titanium oxide hydrosol were made to react, heating hydrolysis of the obtained sulfuric-acid titanium solution was carried out, and metatitanic acid was made to generate. It is obtained metatitanic acid  $\text{TiO}_2$  It considered as 30% of the weight of the aqueous slurry by conversion, and aqueous ammonia neutralized this slurry to pH7, filtration washing was carried out after that, and the sulfuric-acid root was removed. Concentrated nitric acid and water are added to the obtained cake, amalgam-decomposition processing is carried out, and it is  $\text{HNO}_3$ . It carries out, and contains 2.0% of the weight, and titanium oxide concentration is  $\text{TiO}_2$ . The acid titanium oxide hydrosol (sample b) of pH1.5 was obtained 30% of the weight by conversion.

[0025] (B) Except having used the sample which added ion exchange water to the aforementioned sample b, and made titanium oxide concentration 20 % of the weight instead of the sample a in (B) of the creation example 1 of a neutral titanium oxide sol, it processed like the example 1 and the neutral titanium oxide sol (sample C) of this invention was obtained. In addition, pH of Sample C was 6.4 and solid content concentration was 5.3 % of the weight. Moreover, it is the silicon in methyl silicate  $\text{SiO}_2$  It is titanium in the converted amount and titanium oxide  $\text{TiO}_2$  The weight ratio ( $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ ) with the converted amount was 1.

[0026] The acid titanium oxide hydrosol (sample b) obtained in the preparation example 3 of the example 4(A) acidity titanium oxide hydrosol was used.

[0027] (B) The acid titanium oxide sol which added methanol 8g gradually, added 2-propanol 6.5g gradually succeedingly, and was diluted with alcohol was obtained, agitating 49g of acid titanium oxide hydrosol which added ion exchange water to the creation sample b of a neutral titanium oxide sol, and made titanium oxide concentration 28.6 % of the weight at a room temperature. It was 1.3 times the dilution scale factor of this in the weight ratio. Subsequently, the methyl silicate which diluted methyl silicate (methyl silicate 51: general formula  $\text{Si}_n\text{O}_{n-12}(\text{OCH}_3)_{n+2}$  (however,  $n=3-5$ ), COL coat company make) with the methanol to 50%, and was diluted with the methanol was obtained. It was twice the dilution scale factor of this in the weight ratio. Acid titanium oxide sol 63.5g diluted with the obtained alcohol and methyl silicate 38.6g diluted with the methanol were mixed, and it added, stirring 734g (Amberlite IRA-910: ORGANO CORP. make) of anion exchange resins which carried out humidity to this, and carbonated according to the ion exchange. Subsequently, ion-exchange resin was filtered and pH6.1 and the neutral titanium oxide sol (sample D) of this invention of 13.3 % of the weight of solid content were obtained. This sample D is the silicon in methyl silicate  $\text{SiO}_2$  It is titanium in the converted amount and titanium oxide  $\text{TiO}_2$  The weight ratio ( $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ ) with the converted amount was 0.70.

[0028] The acid titanium oxide hydrosol (sample a) obtained in the preparation example 1 of the example 5(A) acidity titanium oxide hydrosol was used.

(B) The acid titanium oxide sol which added ethanol 15.5g gradually and was diluted with ethanol was obtained, agitating 25g of acid titanium oxide hydrosol of the creation sample a of a neutral titanium oxide sol at a room temperature. It was 1.6 times the dilution scale factor of this in the weight ratio. Subsequently, the ethyl silicate which diluted ethyl silicate (ethyl silicate 28: general formula  $\text{Si}_n\text{O}_{n-12}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{n+2}$  (however,  $n=1$ ), COL coat company make) with ethanol to 80%, and was diluted with ethanol was obtained. It was 2.3 times the dilution scale factor of this in the weight ratio. Acid titanium oxide sol 40.5g diluted with the obtained ethanol and ethyl silicate 59.5g diluted with ethanol were mixed, and it added, stirring 303g (Amberlite IRA-910: ORGANO CORP. make) of anion exchange resins which carried out humidity to this, and carbonated according to the ion exchange. Subsequently, ion-exchange resin was filtered and pH5.4 and the neutral titanium oxide sol (sample E)

of this invention of 3.4 % of the weight of solid content were obtained. This sample E is the silicon in ethyl silicate SiO<sub>2</sub> It is titanium in the converted amount and titanium oxide TiO<sub>2</sub> The weight ratio (SiO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>) with the converted amount was 1.

[0029] Each particle diameter of Samples A and B and the titanium oxide in E was 1–2nm. Moreover, each particle diameter of the titanium oxide in Samples C and D was 10nm.

[0030] The acid titanium oxide hydrosol (sample b) obtained in the example of comparison 1 example 3 was diluted with ion exchange water to 15% of the weight, and subsequently to this, it added stirring the anion exchange resin (Amberlite IRA-910: ORGANO CORP. make) which carried out humidity, and carbonated in pH7 according to the ion exchange. Subsequently, ion-exchange resin was filtered, ultrasonic irradiation was performed for 3 hours, and the neutral titanium oxide hydrosol (sample F) of a comparison sample was obtained. This sample F is SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. It was 0.

[0031] In example of comparison 2 example 3, except setting to 9.8g methyl silicate 19.6g diluted with the methanol, it processed like the example 3 and the neutral titanium oxide sol (sample G) of a comparison sample was obtained. In addition, pH of Sample G was 6.8 and solid content concentration was 5.7 % of the weight. Moreover, it is the silicon in methyl silicate SiO<sub>2</sub> It is titanium in the converted amount and titanium oxide TiO<sub>2</sub> The weight ratio (SiO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>) with the converted amount was 0.5.

[0032] The neutral titanium oxide sol (samples A, B, C, D, and E) of this invention and comparison sample neutral titanium oxide sol (samples F and G) which were obtained according to the example were diluted with ion exchange water so that titanium oxide concentration might become 0.5% respectively, water was made into the contrast sample by the 1cm optical path length's quartz cell, and spectral transmittance with a wavelength of 550nm was measured. The obtained result was shown in Table 1.

[0033]

Table 1]

実験例	試料	透過率 (%)
実施例 1	A	96.0
実施例 2	B	96.5
実施例 3	C	93.6
実施例 4	D	92.9
実施例 5	E	94.6
比較例 1	F	7.1
比較例 2	G	43.7

[0034] All permeability with a wavelength [ of the neutral titanium oxide sol of this invention ] of 550nm is 90% or more, and Table 1 showed excelling in transparency.

[0035] Next, using the neutral titanium oxide sol (samples A, C, and D) of this invention obtained according to the example, about Samples A and C, it diluted with ion exchange water and the spectral transmittance of the first stage and 20 days after was measured by the above-mentioned approach so that it might become 10% of solid content about 5% of solid content, and Sample D. The obtained result was shown in Table 2.

[0036]

Table 2]

実験例	試料	固形分濃度 (%)	初期透過率 (%)	20日後透過率 (%)
実施例 1	A	5	85.6	85.3
実施例 3	C	5	80.2	80.2
実施例 4	D	10	67.9	69.8

[0037] From Table 2, also after leaving the neutral titanium oxide sol of this invention for 20 days, it hardly changed permeability. On the other hand, 20 days after, the comparison sample F was gelled and was understood that distributed stability is bad.

[0038]

[Effect of the Invention] This invention comes to blend alkyl silicate as a distributed stabilizing agent. It is the silicon in this alkyl silicate SiO<sub>2</sub> It is titanium in the converted amount and titanium oxide TiO<sub>2</sub> It is the titanium oxide sol characterized by weight ratios (SiO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>) with the converted amount being 0.7–10. To having the dispersibility excellent also in pH of a neutral region, and excelling in the distributed stability under an optical exposure, and a pan Even if it changes pH of a sol, it excels in distributed stability, and it can be used for the



application of white pigments, an ultraviolet ray absorbent, a photocatalyst, a catalyst, catalyst support, an adsorbent, etc. Moreover, the titanium oxide sol of this invention has the advantage of being hard to condense even if it blends a hydrophilic organic solvent. When surface tension falls and gets wet, \*\* becomes good and it uses as white pigments and an ultraviolet ray absorbent, the titanium oxide sol which comes to blend a hydrophilic organic solvent has the advantage of miscibility with other raw materials being improved, and can be used for a still broader application. Moreover, it is the manufacture approach of the titanium oxide sol which came to blend alkyl silicate as a distributed stabilizing agent, and was stabilized by pH of a neutral region, and after this invention mixes alkyl silicate and a titanium oxide sol, it is the manufacture approach of the titanium oxide sol characterized by carbonating, and is the approach that the titanium oxide sol stabilized by pH of a neutral region can be manufactured advantageously industrially.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-53421  
(P2000-53421A)

(43) 公開日 平成12年2月22日 (2000.2.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 1 G 23/047		C 0 1 G 23/047	4 D 0 7 7
B 0 1 F 17/00		B 0 1 F 17/00	4 G 0 4 7
B 0 1 J 13/00		B 0 1 J 13/00	C 4 G 0 6 5

審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-236321  
(22) 出願日 平成10年8月7日 (1998.8.7)

(71) 出願人 000000354  
石原産業株式会社  
大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号  
(72) 発明者 石灰 洋一  
三重県四日市市石原町1番地 石原産業株  
式会社四日市事業所内  
(72) 発明者 福井 靖郎  
三重県四日市市石原町1番地 石原産業株  
式会社四日市事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化チタンゾルおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 中性域のpHにおいて優れた分散性を有し、しかも、長期間にわたって分散安定性がよく、しかも、光照射下においてもその分散安定性を維持する酸化チタンゾルおよびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 酸化チタンゾルにアルキルシリケートを分散安定化剤として配合してなり、アルキルシリケート中のケイ素をSiO<sub>2</sub>に換算した量と酸化チタン中のチタンをTiO<sub>2</sub>に換算した量との重量比 (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) が0.7~1.0の範囲とする。また、酸化チタンゾルとアルキルシリケートとを混合した後、中性化することにより製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】中性域のpHで安定な酸化チタンゾルであって、アルキルシリケートを分散安定化剤として配合してなり、該アルキルシリケート中のケイ素を $\text{SiO}_2$ に換算した量と酸化チタン中のチタンを $\text{TiO}_2$ に換算した量との重量比( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ )が0.7~1.0であることを特徴とする酸化チタンゾル。

【請求項2】下記の条件で測定した分光透過率が80~100%であることを特徴とする請求項1に記載の酸化チタンゾル。測定条件：酸化チタン濃度0.5重量%、石英セルの光路長1cm、対照試料水、光の波長550nm

【請求項3】酸化チタンの粒子径が1~100nmであることを特徴とする請求項1に記載の酸化チタンゾル。

【請求項4】アルキルシリケートが $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OR})_{2n+2}$ （但しnは1~6、Rは炭素数が1~4のアルキル基）であることを特徴とする請求項1に記載の酸化チタンゾル。

【請求項5】ゾルの媒液が水と親水性有機溶媒からなることを特徴とする請求項1に記載の酸化チタンゾル。

【請求項6】親水性有機溶媒がアルコールであることを特徴とする請求項5に記載の酸化チタンゾル。

【請求項7】アルキルシリケートを分散安定化剤として配合してなり、中性域のpHで安定した酸化チタンゾルの製造方法であって、アルキルシリケートと酸化チタンゾルとを混合した後、中性化することを特徴とする酸化チタンゾルの製造方法。

【請求項8】酸性域のpHで安定した酸化チタンゾルとアルキルシリケートとを混合することを特徴とする請求項7に記載の酸化チタンゾルの製造方法。

【請求項9】親水性有機溶媒で各々が希釈された酸化チタンゾルおよびアルキルシリケートを混合することを特徴とする請求項7に記載の酸化チタンゾルの製造方法。

【請求項10】親水性有機溶媒がアルコールであることを特徴とする請求項9に記載の酸化チタンゾルの製造方法。

【請求項11】酸化チタン水性ゾルを親水性有機溶媒で1.2~5倍に希釈し、アルキルシリケートを親水性有機溶媒で1.5~5倍に希釈した後混合することを特徴とする請求項9に記載の酸化チタンゾルの製造方法。

【請求項12】イオン交換による方法、中和剤を添加する方法、透析による方法から選ばれる少なくとも一つの方法により中性化することを特徴とする請求項7に記載の酸化チタンゾルの製造方法。

【請求項13】イオン交換した後、中和剤を添加することにより中性化することを特徴とする請求項12に記載の酸化チタンゾルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒、触媒、触

媒担体、吸着剤、紫外線吸収剤、顔料、充填剤などに用いられる中性域のpHで安定な酸化チタンゾルおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】酸化チタンは、可視光に対して大きな屈折率を有することから白色顔料として、あるいは、紫外線吸収能を有することから紫外線吸収剤として用いられている。また、酸化チタンは、優れた吸着能、触媒能や大きい比表面積を有することから、種々の吸着剤、触媒、触媒担体としても用いられている。近年、酸化チタンの有する光触媒機能を利用して有害物を除去することが注目されている。酸化チタンにそのバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射すると、酸化チタン粒子表面に正孔と電子が発生する。特に酸化チタン粒子表面に生じた正孔は非常に強力な酸化力を有していることから、有害物質、悪臭物質、刺激性物質、環境汚染物質、黴、藻類、細菌などの有害物を除去できる。

【0003】前記の用途に用いる酸化チタンは、粉体の状態、成形体の状態でも用いられるが、近年になって、酸化チタンを分散したゾルの状態で用いる場合が多くなっている。このような酸化チタンゾルとしては、酸性域のpHで安定なもの、アルカリ性域のpHで安定なもの、中性域のpHで安定なものがある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記酸化チタンゾルの内、酸性域あるいはアルカリ性域のpHで安定なものをを用いる場合には、例えば光触媒反応、吸着反応などを行う反応系のpHを同じように酸性域あるいはアルカリ性域に保持する必要がある、使用場面が限定されるという問題があった。他方、中性域のpHで安定な酸化チタンゾルでは、光触媒反応、吸着反応などを行う反応系のpHの問題がなく、腐食の問題も無いため好ましいものであるが、酸化チタンは中性域のpHでは凝集しやすいため、中性域のpHで安定な酸化チタンゾルを得るには、酸化チタンの分散安定性を維持するために、従来ポリカルボン酸有機系分散剤などを多量に配合している。しかしながら、このポリカルボン酸有機系分散剤は酸化チタンの光触媒機能により分解されて、分散剤としての機能が低下し、酸化チタンゾルの分散安定性が悪化するという問題がある。さらに、中性域のpHで安定な酸化チタンゾルに、親水性有機溶媒を配合すると、酸化チタンがより一層凝集しやすくなり、分散性が悪くなる場合もある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題を解決するため、中性域のpHにおいて優れた分散性を有し、しかも、長期間にわたって分散安定性がよく、しかも、光触媒機能に優れた酸化チタンゾルを得るべく鋭意検討した。その結果、アルキルシリケートを分散安定化剤として特定量配合すると所望の酸化チタンゾルが得ら

れることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、優れた分散安定性を有し、光触媒機能などに優れた中性域のpHで安定な酸化チタンゾルおよびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明は、中性域のpHで安定な酸化チタンゾルであって、アルキルシリケートを分散安定化剤として配合してなり、該アルキルシリケート中のケイ素を $\text{SiO}_2$ に換算した量と酸化チタン中のチタンを $\text{TiO}_2$ に換算した量との重量比( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ )が0.7~1.0であることを特徴とする酸化チタンゾルである。本発明において中性域のpHとは5~9程度の範囲のことをいう。

【0007】媒液中での粒子の分散は原理的に、粒子の沈降とブラウン運動との関連で起こる。つまり粒子のブラウン運動が沈降より優勢であると分散状態が持続する。一般に媒液中に粒子が分散している系では、その粒子径が小さくなると界面自由エネルギーが増加し、系は不安定となり、粒子は凝集しようとする。特に粒子径が100nm以下の微粒子分散系では、その傾向は顕著であり、分散状態は不安定となり、粒子凝集が起こる。このように凝集した粒子は見かけの粒子径が大きくなり、沈降が優勢となる。そのため、微粒子分散系を得るためには、粒子の凝集を防ぐため、一般にはポリカルボン酸有機系分散剤を多量に使用したり、粒子の沈降を防止するために高粘度の媒液を使用したりする。本発明は、アルキルシリケートを分散安定化剤として配合した酸化チタンゾルであって、常温で数mPa sの低粘度でも安定なものである。

【0008】本発明に用いられる酸化チタンとしては、いわゆる酸化チタンの他、含水酸化チタン、水和酸化チタン、メタチタン酸、オルトチタン酸、水酸化チタンと言われるものも含む。酸化チタンは、屈折率が高く顔料として用いられることから理解できるように、可視光の散乱能力が高い。しかしその散乱能力は、凝集粒子径で100nm以下になると減少し、分散系は透明になることが知られている。本発明の酸化チタンゾルは、分散安定性に優れているため、可視光における透過率が高いものである。可視光における透過率として、酸化チタン濃度を0.5重量%とし、石英セルの光路長を1cmとし、対照試料を水とし、光の波長を550nmとする条件で測定した分光透過率で表して、好ましくは80~100%の高い透過率を有するものである。また、本発明では、いかなる粒子径であっても分散安定性に優れた酸化チタンゾルが得られるが、可視光における透過率、光触媒機能に優れたものとするには、酸化チタンの粒子径を1~100nmの範囲とするのが好ましく、1~50nmの範囲とするのがより好ましく、1~10nmの範囲とするのがもっとも好ましい。粒子径が上記範囲より小さいと分散性が低下しやすくなり、また、上記範囲より

大きいと可視光における透過率や光触媒機能が低下しやすくなるため好ましくない。

【0009】本発明で分散安定化剤として用いるアルキルシリケートとは、一般式として $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OR})_{2n+2}$ （但しSiはケイ素、Oは酸素、Rはアルキル基を示す。）で表される化合物をいい、nが1~6であって、Rは炭素数が1~4のアルキル基であるものがケイ素の割合が多い点でより好ましい。アルキルシリケートの配合量は、アルキルシリケート中のケイ素を $\text{SiO}_2$ に換算した量と酸化チタン中のチタンを $\text{TiO}_2$ に換算した量との重量比( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ )が0.7~1.0、好ましくは0.9~2である。アルキルシリケートの配合量が上記範囲より少ないと分散安定性が低下しやすくなり、また、上記範囲より多いと光触媒機能が低下しやすくなるため好ましくない。

【0010】本発明の酸化チタンゾルは、親水性有機溶媒を配合しても分散安定性に優れたゾルである。本発明において親水性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、エチレングリコール等のアルコール類、ケトン類、カルボン酸エステル類など、親水性のものであれば特に制限なく用いることができ、アルキルシリケートの溶解性が良好である点でアルコールが好ましい。親水性有機溶媒の配合量は、適用場面に応じて適宜設定することができるが、酸化チタンゾル中の水100重量部に対して、親水性有機溶媒を30~400重量部程度配合するのが、分散安定性を維持できることから好ましい。

【0011】次の本発明は、アルキルシリケートを分散安定化剤として配合してなり、中性域のpHで安定した酸化チタンゾルの製造方法であって、アルキルシリケートと酸化チタンゾルとを混合した後、中性化することによって特徴とする酸化チタンゾルの製造方法である。

【0012】本発明に用いられる酸化チタンゾルは、常法により得られる酸化チタンゾルを用いることができ、酸性域のpHで安定な酸化チタンゾル、アルカリ性域で安定な酸化チタンゾルが好ましく、特に、酸性域のpHで安定な酸化チタンゾルを用いると、アルキルシリケートを配合した酸化チタンゾルの分散性、可視光における透過率に優れたものが得られるためより好ましい。

【0013】酸化チタンゾルを得るには、例えば、①含水酸化チタンなどの酸化チタンを一塩基酸またはその塩で解膠処理したり、②四塩化チタンを低温の水に添加した後透析したり、③塩酸水溶液にチタンアルコキシドを添加したりして得ることができる。上記①の方法において、含水酸化チタンは、例えば硫酸チタン、硫酸チタニル、四塩化チタン等の水溶性無機チタン化合物などのチタン化合物を加熱加水分解したり、チタン化合物水溶液に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水などのアルカリを添加し、中和したりして得ることができる。加水分解して得られる含水酸化チタンは、普通のこの

ものをアルカリで中和し、固液分離、洗浄、脱水して、内部に残存している硫酸根をできるだけ除去した後この脱水物に塩酸、硝酸、酢酸、塩素酸、クロル酸などの一塩基酸またはその塩を加えて解膠処理する。別法として、上記の中和による脱硫酸根処理を行うことなく、含水酸化チタンに、硫酸根と反応して不溶性の硫酸塩を形成すると同時に一価の酸を形成するような塩、例えば塩化バリウムを添加して解膠処理することもできる。解膠処理で生成する酸化チタンゾルは、一塩基酸またはその塩を分散安定化剤として含有しており、通常pH3以下の酸性を示す。酸化チタン微粒子の粒子径は、加熱加水分解を行ったり、中和温度を下げたり、中和反応を遅くしたりすることによって、より微細なものとすることができる。このようにして得られた酸性域のpHで安定な酸化チタンゾルに、アルカリを徐々に加えpHを上げると、アルカリ性域のpHで安定な酸化チタンゾルが得られる。得られたアルカリ性域の酸化チタンゾルから、必要に応じて、不純物を除去することもできる。

【0014】本発明においてはまず、酸化チタンゾルとアルキルシリケートとを常法により混合する。両者を混合する際には、酸化チタン水性ゾルを親水性有機溶媒で希釈したり、あるいは、アルキルシリケートも親水性有機溶媒で希釈したりしてもよい。親水性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、エチレングリコール等のアルコール類、ケトン類、カルボン酸エステル類など、親水性のものであれば特に制限なく用いることができ、アルキルシリケートの溶解性が良好である点でアルコールが好ましい。酸化チタンゾルの親水性有機溶媒による希釈の倍率は重量比で1.2~5倍がより好ましく、一方、アルキルシリケートを親水性有機溶媒による希釈の倍率は重量比で1.5~5倍がより好ましい。酸化チタンゾルおよびアルキルシリケートの両者を親水性有機溶媒で希釈した後に混合することにより、酸化チタンの凝集を生じさせることなく両者を混合することができるためより好ましい。酸化チタンゾルの希釈用の親水性有機溶媒と、アルキルシリケートの希釈用の親水性有機溶媒とは、必ずしも同じ化合物を用いる必要はない。

【0015】次いで、得られた混合物を中性化することにより本発明の酸化チタンゾルを得る。中性化は、常法により行うことができるが、イオン交換による方法、中和剤を添加する方法、透析による方法から選ばれる少なくとも一つの方法により行うことが好ましい。特に、イオン交換した後、中和剤を添加して中性化することが、不純物の含有量を少なくすることができるためより好ましい。

【0016】イオン交換するには、イオン交換樹脂を用いて行う。例えば、上記混合物に陽イオン交換樹脂または陰イオン交換樹脂を添加して陽イオン、陰イオンを除去し、その後、イオン交換樹脂を分離する。イオン交換

樹脂としては、強酸性、弱酸性の区別無く、また、陰イオン交換樹脂としては、強塩基性、弱塩基性の区別無く、いずれも、例えば市販のアーバンライト（オルガノ社製）、ダイアイオン（三菱化学社製）などを用いることができる。

【0017】また、中和剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水などのアルカリ、あるいは、塩酸、硝酸、酢酸、塩素酸、クロル酸などの一塩基酸またはその塩、硫酸、フッ酸などの酸またはその塩を用いることができる。

【0018】このようにして得られた酸化チタンゾルを、その用途に応じて所望の固形分濃度に調整したり、所望のpHに調整したりしてもよい。

【0019】本発明の酸化チタンゾルは、特に、光触媒として有用である。酸化チタンのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射させることにより、その回りに存在する有毒物質、悪臭物質、刺激性物質、環境汚染物質、菌、黴、藻類、細菌などの有害物を除去できる。照射する光としては、紫外線を含有した光などが挙げられ、例えば、太陽光や蛍光灯、ブラックライト、ハロゲンランプ、キセノンフラッシュランプ、水銀灯などの光を用いることができる。特に、300~400nmの近紫外線を含有した光が好ましい。光の照射量や照射時間などは処理する物質の量などによって適宜設定できる。

【0020】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0021】実施例1

(A) 酸性酸化チタン水性ゾルの調製

TiO<sub>2</sub>として50g/lの濃度の四塩化チタン水溶液1lに、20%アンモニア水を60分かけて添加し、四塩化チタンを中和した。中和によって得られた含水酸化チタンスラリーを直ちに逕過脱水した後、リバルブして含水酸化チタンスラリーにし、次いで、このスラリーに濃硫酸80gを添加した後95~100℃で3時間加熱処理した。しかる後5%の濃度の水酸化ナトリウム水溶液を10時間かけて加えて中和し、逕過、洗浄した。得られた脱水ケーキに濃硝酸と水を加えて解膠し、pHを1に調整した後7時間攪拌して、酸化チタン濃度がTiO<sub>2</sub>換算で20.1重量%の酸性酸化チタン水性ゾル(試料a)を得た。

【0022】(B) 中性酸化チタンゾルの作成

(A)で得られた酸性酸化チタン水性ゾル(試料a)25gを室温で攪拌しながら、徐々にエタノール45.4gを添加し、引き続き2-プロパノール10gを徐々に添加してアルコールで希釈された酸性酸化チタンゾルを得た。希釈倍率は重量比で3.2倍であった。次いで、メチルシリケート(メチルシリケート51:一般式Si<sub>n</sub>O<sub>n-1</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2n+2</sub>(但しnは3~5)、コルコ

ート社製)をメタノールで50%に希釈してメタノールで希釈されたメチルシリケートを得た。希釈倍率は重量比で2倍であった。得られたアルコールで希釈された酸性酸化チタンゾル80.4gとメタノールで希釈されたメチルシリケート19.6gを混合し、これに湿潤した陰イオン交換樹脂(アンバーライトIRA-910:オルガノ社製)396gを攪拌しながら添加し、イオン交換により中性化した。次いで、イオン交換樹脂を濾過し、pH5.7、固形分5.7重量%の本発明の中性酸化チタンゾル(試料A)を得た。この試料Aは、メチルシリケート中のケイ素を $\text{SiO}_2$ に換算した量と酸化チタン中のチタンを $\text{TiO}_2$ に換算した量との重量比( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ )が1であった。

#### 【0023】実施例2

実施例1で得られた中性酸化チタンゾル(試料A)に純水および0.1Nの濃度の水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH7.3、固形分5重量%の本発明の中性酸化チタンゾル(試料B)を得た。

#### 【0024】実施例3

##### (A) 酸性酸化チタン水性ゾルの調製

チタン鉱石と硫酸とを反応させて、得られた硫酸チタン溶液を加熱加水分解してメタチタン酸を生成させた。得られたメタチタン酸を $\text{TiO}_2$ 換算で30重量%の水性スラリーとし、このスラリーをアンモニア水でpH7に中和し、その後濾過洗浄して硫酸根を除去した。得られた脱水ケーキに濃硝酸と水を加えて解膠処理して $\text{HNO}_3$ として2.0重量%含有し、酸化チタン濃度が $\text{TiO}_2$ 換算で30重量%、pH1.5の酸性酸化チタン水性ゾル(試料b)を得た。

##### 【0025】(B) 中性酸化チタンゾルの作成

実施例1の(B)における試料aの代わりに前記の試料bにイオン交換水を加えて酸化チタン濃度を20重量%とした試料を用いたこと以外は実施例1と同様に処理して本発明の中性酸化チタンゾル(試料C)を得た。なお、試料CのpHは6.4、固形分濃度は5.3重量%であった。また、メチルシリケート中のケイ素を $\text{SiO}_2$ に換算した量と酸化チタン中のチタンを $\text{TiO}_2$ に換算した量との重量比( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ )は1であった。

#### 【0026】実施例4

##### (A) 酸性酸化チタン水性ゾルの調製

実施例3で得られた酸性酸化チタン水性ゾル(試料b)を用いた。

##### 【0027】(B) 中性酸化チタンゾルの作成

試料bにイオン交換水を加えて酸化チタン濃度を28.6重量%とした酸性酸化チタン水性ゾル49gを室温で攪拌しながら、徐々にメタノール8gを添加し、引き続き2-プロパノール6.5gを徐々に添加してアルコールで希釈された酸性酸化チタンゾルを得た。希釈倍率は重量比で1.3倍であった。次いで、メチルシリケート

(メチルシリケート51:一般式 $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OCH}_3)_{2n+2}$ (但しnは3~5)、コルコート社製)をメタノールで50%に希釈してメタノールで希釈されたメチルシリケートを得た。希釈倍率は重量比で2倍であった。得られたアルコールで希釈された酸性酸化チタンゾル63.5gとメタノールで希釈されたメチルシリケート38.6gを混合し、これに湿潤した陰イオン交換樹脂(アンバーライトIRA-910:オルガノ社製)734gを攪拌しながら添加し、イオン交換により中性化した。次いで、イオン交換樹脂を濾過し、pH6.1、固形分13.3重量%の本発明の中性酸化チタンゾル(試料D)を得た。この試料Dは、メチルシリケート中のケイ素を $\text{SiO}_2$ に換算した量と酸化チタン中のチタンを $\text{TiO}_2$ に換算した量との重量比( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ )が0.70であった。

#### 【0028】実施例5

##### (A) 酸性酸化チタン水性ゾルの調製

実施例1で得られた酸性酸化チタン水性ゾル(試料a)を用いた。

##### (B) 中性酸化チタンゾルの作成

試料aの酸性酸化チタン水性ゾル25gを室温で攪拌しながら、徐々にエタノール15.5gを添加してエタノールで希釈された酸性酸化チタンゾルを得た。希釈倍率は重量比で1.6倍であった。次いで、エチルシリケート(エチルシリケート28:一般式 $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{2n+2}$ (但しnは1)、コルコート社製)をエタノールで80%に希釈してエタノールで希釈されたエチルシリケートを得た。希釈倍率は重量比で2.3倍であった。得られたエタノールで希釈された酸性酸化チタンゾル40.5gとエタノールで希釈されたエチルシリケート59.5gを混合し、これに湿潤した陰イオン交換樹脂(アンバーライトIRA-910:オルガノ社製)303gを攪拌しながら添加し、イオン交換により中性化した。次いで、イオン交換樹脂を濾過し、pH5.4、固形分3.4重量%の本発明の中性酸化チタンゾル(試料E)を得た。この試料Eは、エチルシリケート中のケイ素を $\text{SiO}_2$ に換算した量と酸化チタン中のチタンを $\text{TiO}_2$ に換算した量との重量比( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ )が1であった。

【0029】試料A、BおよびE中の酸化チタンの粒子径はいずれも1~2nmであった。また、試料CおよびD中の酸化チタンの粒子径はいずれも10nmであった。

#### 【0030】比較例1

実施例3で得られた酸性酸化チタン水性ゾル(試料b)をイオン交換水で15重量%に希釈し、次いで、これに湿潤した陰イオン交換樹脂(アンバーライトIRA-910:オルガノ社製)を攪拌しながら添加し、イオン交換によりpH7に中性化した。次いで、イオン交換樹脂を濾過し、3時間超音波照射を行って、比較試料の中性

酸化チタン水性ゾル（試料F）を得た。この試料Fは、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  が0であった。

#### 【0031】比較例2

実施例3において、メタノールで希釈されたメチルシリケート19.6gを9.8gとすること以外は実施例3と同様に処理して、比較試料の中性酸化チタンゾル（試料G）を得た。なお、試料GのpHは6.8、固形分濃度は5.7重量%であった。また、メチルシリケート中のケイ素を $\text{SiO}_2$ に換算した量と酸化チタン中のチタンを $\text{TiO}_2$ に換算した量との重量比（ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ）は0.5であった。

【0032】実施例により得られた本発明の中性酸化チタンゾル（試料A、B、C、D、E）および比較試料中性酸化チタンゾル（試料F、G）を各々酸化チタン濃度が0.5%になるようイオン交換水で希釈し、1cmの光路長の石英セルで水を対照試料とし、550nmの波長での分光透過率を測定した。得られた結果を表1に示した。

#### 【0033】

【表1】

実験例	試料	透過率 (%)
実施例 1	A	96.0
実施例 2	B	96.5
実施例 3	C	93.6
実施例 4	D	92.9
実施例 5	E	94.6
比較例 1	F	7.1
比較例 2	G	43.7

【0034】表1より、本発明の中性酸化チタンゾルの550nmの波長での透過率は全て90%以上であり、透明性に優れていることがわかった。

【0035】次に、実施例により得られた本発明の中性酸化チタンゾル（試料A、C、D）を用いて、試料A、Cについては、固形分5%、試料Dについては固形分10%になるようイオン交換水で希釈して上記方法で初期、および20日後の分光透過率を測定した。得られた

結果を表2に示した。

#### 【0036】

【表2】

実験例	試料	固形分濃度 (%)	初期透過率 (%)	20日後透過率 (%)
実施例 1	A	5	85.6	85.3
実施例 3	C	5	80.2	80.2
実施例 4	D	10	67.9	69.8

【0037】表2より、本発明の中性酸化チタンゾルは、20日間放置した後でも透過率がほとんどかわらなかった。一方、比較試料Fは20日後には、ゲル化してしまい分散安定性が悪いことがわかった。

#### 【0038】

【発明の効果】本発明は、アルキルシリケートを分散安定化剤として配合してなり、該アルキルシリケート中のケイ素を $\text{SiO}_2$ に換算した量と酸化チタン中のチタンを $\text{TiO}_2$ に換算した量との重量比（ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ）が0.7～1.0であることを特徴とする酸化チタンゾルであって、中性域のpHでも優れた分散性を有し、光照射下においてもその分散安定性に優れていること、さらには、ゾルのpHを変化させても分散安定性に優れており、白色顔料、紫外線吸収剤、光触媒、触媒、触媒担体、吸着剤などの用途に使用することができるものである。また、本発明の酸化チタンゾルは、親水性有機溶媒を配合しても凝集しにくいという利点がある。親水性有機溶媒を配合してなる酸化チタンゾルは、表面張力が下がって濡れがよくなり、白色顔料、紫外線吸収剤として利用する場合は、その他の原料との混合性が改善されるなどの利点があり、より一層幅広い用途に使用することができる。また、本発明は、アルキルシリケートを分散安定化剤として配合してなり、中性域のpHで安定した酸化チタンゾルの製造方法であって、アルキルシリケートと酸化チタンゾルとを混合した後、中性化すること、を特徴とする酸化チタンゾルの製造方法であって、中性域のpHで安定した酸化チタンゾルを工業的に有利に製造できる方法である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D077 AA03 AA09 AB04 AB11 AB20  
AC05 BA07 BA20 CA02 CA12  
CA14 DB06X DB06Z DC02Y  
DC19Y DC70X DD55X DE02Y  
DE07Y  
4G047 CA02 CA10 CB05 CC01 CC03  
4G065 AA06 AB28Y BA07 BA13  
BB01 BB03 CA13 DA02 DA06  
EA01 EA03 EA04 EA06 FA03  
FA10



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**